

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-256168

(P2002-256168A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 9 B 67/20		C 0 9 B 67/20	H 4 C 0 6 5
48/00		48/00	A 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/22		C 0 9 D 5/22	4 J 0 3 9
11/00		11/00	
201/00		201/00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-59437(P2001-59437)

(22)出願日 平成13年3月5日(2001.3.5)

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蛍光着色剤

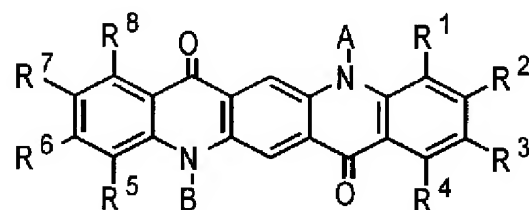
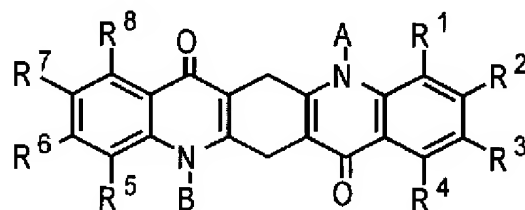
## (57)【要約】

【課題】耐熱性、耐溶剤性および耐光性に優れた蛍光着色剤およびそれと樹脂からなるマスターバッチを含むプラスチック成形物、塗料バインダー用樹脂を含有する塗料組成物、インキバインダーからなるインキ組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式化合物からなる蛍光着色剤。

一般式 [ 1 ]

【化 1 】



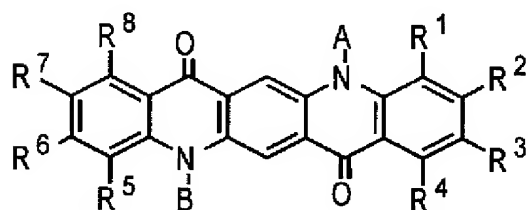
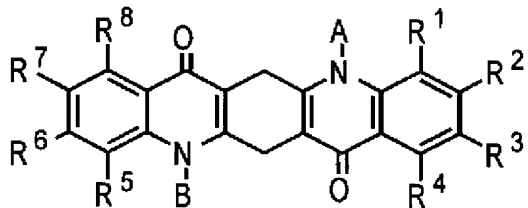
[式中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>、AおよびBは、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1から50の有機残基を表わすが、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>、AおよびBのうちの少なくとも4つが1から50の有機残基である。]

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される化合物を含む蛍光着色剤。

一般式〔1〕

【化1】



【0000】〔式中、 $R^1 \sim R^8$ 、AおよびBは、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1から50の有機残基を表わすが、 $R^1 \sim R^8$ 、AおよびBのうちの少なくとも4つが1から50の有機残基である。〕

【請求項2】 一般式〔1〕で示される化合物の融点が、250℃以上であることを特徴とする請求項1記載の蛍光着色剤。

【請求項3】 請求項1記載の蛍光着色剤を、架橋した微粒子状の樹脂中に含有させてなる蛍光着色体。

【請求項4】 請求項3記載の蛍光着色体をプラスチック中に分散させてなる蛍光着色プラスチック成形物。

【請求項5】 請求項1記載の蛍光着色剤と塗料用バインダーとを含む蛍光着色塗料組成物。

【請求項6】 請求項1記載の蛍光着色剤とインキバインダーとを含む蛍光着色インキ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光着色剤に関し、各種プラスチック成形物、塗料、インキ等に使用される蛍光着色剤に関する。

【0002】

【従来の技術】蛍光染料は一般に反応性に富み、光に対する堅牢性に劣る。その対策として、蛍光染料を合成樹脂に溶解した着色剤粉末として、これを形成物に練り込む方法や塗料化して塗装する方法がある。これらの着色剤は、蛍光染料を直接形成物に練り込んだ場合と較べると、耐候性が向上し、野外使用に耐える様になってきたが、未だ満足すべきものではない。

【0003】一方、キナクリドンを中心とする縮合多環系有機化合物は、耐光性、耐熱性、耐溶剤性に優れた特性を持ち、自動車用塗料などの各種塗料、高分子材料の

着色剤、印刷インキなど広く活用されている。これらの縮合多環系有機化合物は、スタッキングもしくは分子間水素結合により強固に結合しており、その結果、有機溶媒に溶解しないか、もしくは極めて難溶性であり、一般的には蛍光が見られないか、極めて弱い蛍光しか観測されない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、バインダーなどに相溶性が高く、かつ、耐光性に優れた蛍光着色剤を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】一般式〔1〕に示した蛍光着色剤は、これまで有機溶媒に不溶であったキナクリドン顔料、もしくはその中間体に、炭素数1から50の有機残基を4つ以上導入することにより、キナクリドン顔料の分子間距離を広げ、分散し易くしたものである。その結果、本発明の蛍光着色剤を、架橋した微粒子状の樹脂中に含有させた場合、プラスチック中に分散させてなるプラスチック成形物にした場合、塗料用バインダーを含む塗料組成物にした場合、あるいは、インキバインダーを含むインキ組成物にした場合に、これまでは見られなかった蛍光を引き出すことが見出された。

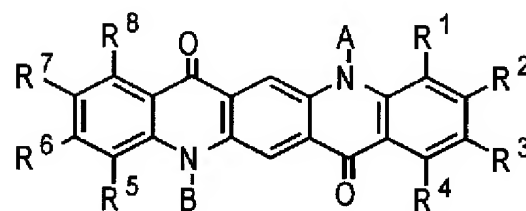
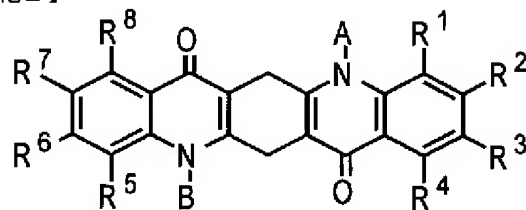
【0006】この現象を、濃度消光で説明するなら、キナクリドン分子の縮合芳香環部分が互いに接近出来なくすることにより、分子間隔が広がり、消光という現象が起き難くなるのではと推論される。以上の理由により、一般式〔1〕に示した蛍光着色剤は、 $R^1 \sim R^8$ 、AおよびBに、炭素数1から50の有機残基を導入した事により、スタッキングや分子間水素結合が切断され、それが、蛍光着色剤として使用可能になったものと予想される。

【0007】すなわち、本発明は、下記一般式〔1〕で示される化合物からなる蛍光着色剤に関する。

一般式〔1〕

【0008】

【化2】



【0009】[式中、 $R^1 \sim R^8$ 、AおよびBは、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1から50の有機残基を表わすが、 $R^1 \sim R^8$ 、AおよびBのうちの少なくとも4つが1から50の有機残基である。]

更に本発明は、一般式[1]で示される化合物の融点が、250℃以上であることを特徴とする上記蛍光着色剤に関する。

【0010】更に本発明は、上記蛍光着色剤を、架橋した微粒子状の樹脂中に含有させてなる蛍光着色体に関する。

【0011】更に本発明は、上記蛍光着色体をプラスチック中に分散させてなる蛍光着色プラスチック成形物に関する。

【0012】更に本発明は、上記蛍光着色剤と塗料用バインダーとを含む蛍光着色塗料組成物に関する。

【0013】更に本発明は、上記蛍光着色剤とインキバインダーとを含む蛍光着色インキ組成物に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明における一般式[1]で示される化合物の $R^1 \sim R^8$ 、AおよびBは、水素原子または炭素数1から50の有機残基であり、炭素数1から50の有機残基の具体例としては、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基が挙げられる。

【0015】置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、エオシル基、ヘプタデシル基、ヘキサデシル基、シクロヘキシル基、オクタデシル基、ステアシル基等の炭素数1～50の未置換アルキル基の他、2-フェニルイソブチル基、トリフルオロペンチル基、ヘキサフルオロペンチル基、ベンジル基、 $\alpha$ -フェノキシベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -メチルフェニルベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 $\alpha$ -ベンジルオキシベンジル基等の炭素数1～50の置換アルキル基がある。

【0016】置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*tert*-オクチルオキシ基等の炭素数1～50の未置換アルコキシ基の他、1，1，1-テトラフルオロブトキシ基、ベンジルオキシ基等炭素数1～50の置換アルコキシ基があり、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基としては、チオ*n*-ブトキシ基、チオ-*tert*-ブトキシ基、チオ-*n*-オクチルオキシ基、チオ-*tert*-オクチルオキシ基等の炭素数1～50の未置換チオアルコ

キシ基の他、1，1，1-テトラフルオロチオブトキシ基、ベンジルオキシ基等炭素数1～50の置換チオアルコキシ基がある。

【0017】置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3，5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等がある。置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、4-プロピルフェノキシ基、4-*n*-ブチルフェノキシ基、4-*tert*-ブチルフェノキシ基、2-*n*-オクチルフェノキシ基、3-*tert*-オクチルフェノキシ基等の炭素数1～50の未置換アリールオキシ基の他、1，1，1-テトラフルオロフェノキシ基、ビフェニルオキシ基等炭素数1～50の置換アリールオキシ基がある。

【0018】置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、3-メチルフェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、4-エチルフェニルチオ基、ビフェニルチオ基、4-メチルビフェニルチオ基、4-エチルビフェニルチオ基、4-シクロヘキシルビフェニルチオ基、ターフェニルチオ基、3，5-ジクロロフェニルチオ基、ナフチルチオ基、5-メチルナフチルチオ基、アントリルチオ基、ピレニルチオ基等がある。

【0019】有機残基が、結合しても良い置換基の具体例としては、上記官能基の他に、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアミノ基がある。

【0020】ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、ヨウ素があり、置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキル置換アミノ基の他、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。

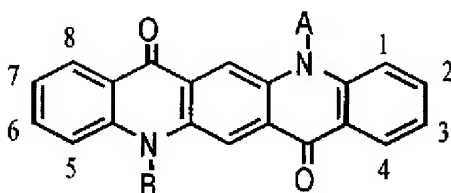
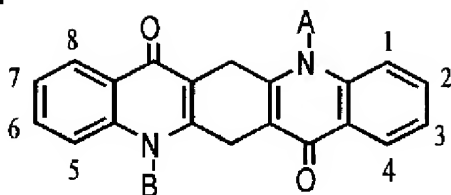
【0021】また、隣接する置換基同士で、それぞれ互いに結合して、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等を形成しても良い。

【0022】本発明における一般式[1]の化合物の有機残基が結合しても良い位置は特に限定されない。しかし、好ましくは、一般式[2]に示した1，4，5，8位であること、あるいは、A、Bが有機残基であることが好ましく、さらに、AまたはBがアリール基である場合は、1または5位に立体障害の大きな有機残基が導入される事が好ましい。これらの有機残基は、分子間水素結合を切断する、もしくは引き離す働きをすると思われる。

一般式[2]

【0023】

【化3】



【0024】〔式中、AおよびBは、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1から50の有機残基を表わす。〕

\*す。]

一般的に、蛍光顔料もしくは蛍光染料は融点が低く、汎用性の蛍光染料であるアシッドレッドの場合、208℃である。蛍光顔料の融点が低いと、マスターバッチにした場合、変色、金型汚れ等の問題を引き起こす。これらの問題を回避する為には、最低限250℃以上の融点が必要される。

【0025】一般式〔1〕で示される化合物である、N,N-ジベンジル-1,5-ジメチル-キノクリドン：化合物(1)は、その融点が、350℃と高く、強い蛍光を有する。一般式〔1〕で示される化合物は、市販のキノクリドン顔料に有機残基を導入することにより、もしくは、有機残基を有する原料を用いてキノクリドンを合成することにより、合成可能である。以下に、一般式〔1〕で示される化合物の具体例を、表1に例示する。

【0026】

【表1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	

【0027】

化合物	化学構造
(4)	
(5)	
(6)	

【0028】

化合物	化学構造
(7)	
(8)	
(9)	

【0029】

化合物	化学構造
(10)	
(11)	
(12)	

【0030】

化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	

【0031】

化合物	化学構造
(16)	
(17)	
(18)	

【0032】一般式〔1〕で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を有し、かつ、高い融点を示す。このため、一般式〔1〕で示される化合物をそのまま蛍光着色剤として使用することができるが、一般式〔1〕で示される化合物を架橋性の樹脂中に分散した後、硬化させて、これを微粒子に粉砕したものを蛍光着色剤として使用することもできる。また、一般式〔1〕で示される化合物を水性樹脂とともに乳化剤や安定剤を使用し水系でエマルジョン化した後に、硬化して球状微粒子としたものを蛍光着色剤として使用することができる。上記架橋性の樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アクリルウレタン樹脂およびそれらの共重合体、共縮合樹脂等を挙げることができる。上記樹脂とともに紫外線吸収剤、酸化防止剤、一重項酸素クエンチャー、ヒンダードアミン系光安定剤、その他の安定剤、添加剤を配合することができる。

【0033】前記微粒子の平均粒子径は0.1～100μm、好ましくは1～20μmである。微粒子の樹脂に配合する一般式〔1〕で示される化合物の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%である。0.01重量%より低濃度であると蛍光強度が弱くなって好ましくない。

【0034】微粒子状の樹脂からなる蛍光着色剤のより具体的な製造法としては、例えば、ベンゾグアナミンやメラミン等のアミノ化合物とホルマリンとの混合物をp\*50

\* Hが5～10の範囲となるように調整した後、50～100℃の温度で反応させ、得られたアミノ樹脂の初期反応物に、一般式〔1〕で示される化合物をアミノ樹脂100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部添加し、これをポリビニルアルコール等の保護コロイド剤をアミノ樹脂100重量部に対して1～30重量部の範囲で含む水溶液に攪拌下、投入してアミノ樹脂の懸濁液を得、ついでこれに鉍酸や有機酸等の硬化触媒をアミノ樹脂100重量部に対して0.01～10重量部の範囲で加えて40～100℃で重縮合硬化を行い、得られた硬化樹脂を汜別し、加熱乾燥してから破砕する。

【0035】一般式〔1〕で示される化合物または、一般式〔1〕で示される化合物と微粒子の架橋樹脂とからなる蛍光着色剤は、成形プラスチックに配合することができる。この際、ベース樹脂および金属セッケン、ワックス等の分散剤からなる組成物に、本発明の蛍光着色剤を高濃度に配合して、例えば、ペレット状に押し出し成形してマスターバッチとすることができる。成形プラスチック用樹脂の樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、PVC樹脂、ABS樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、アミノ樹脂等がある。これらの熱可塑性樹脂は、インフレーション成形、カレンダー成形、その他の方法によりプラスチック成形物とする。本発明の蛍光着色剤は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル

樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等の熱硬化性プラスチックに配合することができる。

【0036】本発明の蛍光着色剤は、ロジン酸石鹼、ステアリン酸石鹼、オレイン酸石鹼、Na- $\beta$ -ナフチルメタンジサルファート、Na-ラウリルサルフェート、Na-ジエチルヘキシルスルフォキシネート、Na-ジオクチルスルフォキシネート等の界面活性剤で分散して塗料またはインキ用等の着色剤組成物とすることができる。

【0037】一般式[1]で示される化合物は有機溶剤に可溶であり、これをそのまま、あるいは、樹脂の微粒子からなる溶剤不溶性の蛍光着色剤として、塗料またはインキ等に配合することができる。インキとして、オフセット印刷インキ、グラビア印刷インキ、シルクスクリーン等の印刷インキ、インクジェット用インキ、筆記用インキ等がある。塗料用樹脂およびインキ用樹脂としては、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアクリレート等のアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルホルマール樹脂、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレンビニルアルコール樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ブタジエン樹脂、スチレン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、セロハン、エチルセルロース、ニトロセルロースなどの軟質、硬質樹脂等を挙げることができる。本発明の蛍光着色剤の配合割合は、塗料組成物またはインキ組成物全体に対して0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%である。

【0038】本発明の蛍光着色剤は、紫外線吸収剤とともに使用することにより耐光安定性を向上させることができる。紫外線吸収剤は、*o*-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*o*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*o*-メチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、5-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系、フェニルサルチレート、4-*o*-メチルフェニルサルチレート等のサルチル酸系、2-エチル-5'-*o*-メチル-2'-エトキシ-N, N'-ジフェニロキサルアミド等のシュウ酸アニリド

系、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の超微粒子無機系などを使用することができる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。例中、部は重量部を表す。

合成例1(化合物(1)の合成)

ジオキサン300部中に、スクシニルコハク酸ジメチル24部、2-アミノ-1-メチルベンゼン50部、および35%塩酸1.5部を入れ、95℃にて3時間加熱撹拌した。その後、500部のメタノール水で希釈し、希水酸化ナトリウム水溶液で中和した。析出した黄色固体を吸引濾別し、さらにメタノール500部にて洗浄した。得られた黄色固体を70℃にて乾燥し、黄色の蛍光を有する針状結晶43部を得た。

【0040】この黄色針状結晶50部を、1-メチルナフタレン300部と共に、窒素気流下、250℃にて、10時間加熱撹拌を行なった。その後、メタノール300部を加え、析出した橙色の固体を吸引濾別した。メタノール300部で洗浄し、得られた橙色固体を70℃にて乾燥し、白っぽい橙色の蛍光を有する淡橙色粉末28部を得た。

【0041】この淡橙色結晶20部を、フタル酸ジブチル200部と共に、空気気流下、280℃にて、10分間加熱撹拌を行なった。その後、メタノール300部を加え、析出した紫色の固体を吸引濾別した。メタノール300部で洗浄し、得られた紫色固体を70℃にて乾燥し、橙色の蛍光を有する紫色粉末18部を得た。この紫色粉末18部を、ジクロロベンゼン400部、50%カセイソーダ水溶液1000部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド9部、ベンジブロミド160部と共に、100℃にて、10時間加熱撹拌を行なった。その後、クロロホルム300部を加え、反応生成物を抽出した。このクロロホルム層を中性になるまで水で洗浄し、乾燥後濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、メタノールで再沈澱をして橙色の蛍光を有する粉末8部を得た。分子量分析の結果、化合物(1)であることを確認した。図1に生成物の蛍光スペクトルを示す。尚、この化合物の融点は、350℃であった。

合成例2(化合物(3)の合成)

1,5-ジメチルキナクリドン8部、ベンゼン140部、50%カセイソーダ水溶液500部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド6部および $\alpha$ -ブromo- $\alpha$ -キシレン50部を、フラスコ中、80℃にて30時間激しく加熱撹拌した。その後、固体部分をデカンテーションにより分離し、500部の水で洗浄し、クロロホルムで抽出をおこなった。このクロロホルム層を濃縮し、赤色の固体8部を得た。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、メタノールで再沈澱をして黄色の蛍光を有する粉末3部を得た。分子量分析



の結果、化合物(3)であることを確認した。図2に生成物の蛍光スペクトルを示す。尚、この化合物は、320℃の融点を示した。

#### 実施例1

合成例1で得られた化合物(1)の粉末30部、ポリエチレン(住友化学工業社製商品名「スミカセンG-808」)30部、およびポリエチレンワックス(三洋化学工業社製商品名「サンワックス131P」)40部をニーダーで混練後、押出機でペレット化しマスターバッチを得た。このマスターバッチ4部を高密度ポリエチレン(三井石油化学工業社製商品名「ハイゼックス2208」)100部と混合し、押出成形によって樹脂成形物を得た。これをサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせずに72時間露光後の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下、着色の変化は認められなかった。

#### 実施例2

実施例1における化合物(1)を化合物(3)に変えた以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。この樹脂成形物はサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせずに72時間露光後の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下、着色の変化は認められなかった。

#### 実施例3

実施例1における化合物(1)を化合物(6)に変えた以外は実施例1と同様の操作を繰り返してマスターバッチを得た。このマスターバッチ4部をABS樹脂(住友ノーガタック社製商品名「クララスチックMH」)100部と混合し、押出成形によって樹脂成形物を得た。これをサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせずに100時間露光後の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下、着色の変化は認められなかった。

#### 実施例4

実施例3において化合物(6)を化合物(8)を代えた以外は実施例3と同様の操作を繰り返した。この樹脂成形物はサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせずに100時間露光後の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下、着色の変化は認められなかった。

#### 実施例5

フラスコ中に、メラミン10部、パラホルムアルデヒド60部、p-トルエンスルホンアミド40部を仕込み、50~100℃にて熔融させる。化合物(6)を10部加え、さらに120~150℃で30分、加熱攪拌を行い、メラミン樹脂蛍光着色物を得た。この蛍光着色物を乳鉢で軽く粉砕し、さらにボールミルで1時間粉砕することにより、鮮明な黄色を有する蛍光着色剤の粉末を得た。この蛍光着色剤は108℃の恒温層で2時間保存しても蛍光の低下、着色の変化が認められなかった。

#### 実施例6

ポリ塩化ビニル100部にジオクチルフタレート40部、および安定剤5部を加え、常法により処理した塩ビパウダー50部に、実施例1で得た蛍光着色剤をそれぞ

れ1部加え均一に混合した後、2本ロールにて160℃で10分間練り黄色の着色塩化ビニルシートを得た。この着色塩化ビニルシートを鏡面板にのせて、厚み0.1mm、縦100mm、横100mmのスペーサーを用い160℃の温度でプレス成形し、黄色の着色フィルム状成形体を得た。これをサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせずに100時間露光後の退色の変化を目視にて観察した結果、100時間の経過後も蛍光の低下、着色の変化は認められなかった。

#### 実施例7

実施例6において化合物(1)を化合物(11)に代えた以外は実施例6と同様の操作を繰り返した。この蛍光着色剤はサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせずに100時間露光後の退色の変化を目視にて観察した結果、100時間の経過後も蛍光の低下、着色の変化は認められなかった。

#### 実施例8

フラスコ中に、メラミン10部、パラホルムアルデヒド60部、p-トルエンスルホンアミド40部を仕込み、50~100℃にて熔融させた。実施例2で得られた化合物(6)を10部加え、さらに120~150℃で30分、加熱攪拌を行い、メラミン樹脂着色物を得た。この蛍光着色剤は108℃の恒温層で2時間保存しても蛍光の低下、着色の変化が認められなかった。

#### 実施例9

実施例8において化合物(6)を化合物(10)に代えた以外は実施例8と同様の操作を繰り返した。この蛍光着色剤は108℃の恒温層で2時間保存しても蛍光の低下、着色の変化が認められなかった。

#### 実施例10

フラスコ中に、メチルメタクリレート80部、ジビニルベンゼン20部、アゾビスイソブチロニトリル0.8部を仕込み、50~100℃にて熔融させた。これに化合物(9)を10部加え、さらにポリビニルアルコール3部、水200部を加え攪拌を行い、黄色に着色された単量体の蛍光着色物の懸濁液を得た。この懸濁液を加熱して重合反応を行い、重合硬化させた。懸濁液から蛍光着色剤を分離し、乾燥後、ボールミルで1時間粉砕して鮮明な黄色を有する蛍光着色剤の粉末を得た。この蛍光着色剤は108℃の恒温層で2時間保存しても蛍光の低下、着色の変化が認められなかった。

#### 実施例11

実施例7で製造した蛍光着色剤5部、アルキド樹脂分散物〔アルキド樹脂固形分60%〕55部、メラミン樹脂(固形分50%)35部、キシレン2部、メチルグリコール(2-メトキシエタノール)2部、8mmφのセラミックボール230部を400mlのガラスジャーに入れ、120rpmの回転速度において30分間分散させた。得られた分散物を金属板に塗布し、180℃で30分間焼き付けて塗装板を得た。これをサンシャインウエ

10

20

30

40

50

ザーメーターにて、水噴射をせずに100時間露光後の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下、着色の変化は認められなかった。

#### 実施例12

化合物(2)を1.0部、水性グラビア用ワニス(スチレンアクリル酸タイプ)49部、3mmΦガラスビーズ150部を225mlのマヨネーズビンに入れ、ペイントコンデショナーで90分分散後、追加用ワニス35部を加え、さらに10分間ペイントコンデショナーで分散し、ガラスビーズを汙別し、蛍光水性グラビアインキを得た。このインキをマニラボード紙に#3バーコーターで展色し、これをサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせずに48時間露光後の退色の変化を、色差計にて測定し、デルタEを求めた結果、2.5となり、蛍光の低下、着色の変化は認められなかった。

#### 実施例13

化合物(3)を0.5部、ロジンフェノール樹脂系オフセット用ワニス50部を、フーバー式マーラーで100回転、1501bs、4回転練り肉してインキを調整し、これを小型輪転印刷機(RIテスター)を用いてアート紙に展色した。これをサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせずに48時間露光後の退色の変化を色差計にて測定し、デルタEを求めた結果、1.5となり、蛍光の低下、着色の変化は認められなかった。

#### 実施例14

化合物(3)を0.3部、石油系溶剤(シェル化学製、シェルゾールAB)30.7部、ジメチルスルホキシド15部、N-メチル-2-ピロリドン54部を20分間、攪拌混合し、0.45μmのメンブランフィルターで汉別して記録液を作り、ピエゾ方式のプリンターを用い

て、普通紙に記録した。これをサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせずに100時間露光後の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下、着色の変化は認められなかった。

#### 比較例1

N,N-ジ-n-ブチルキナクリドンの粉末30部、ポリエチレン(住友化学工業社製商品名「スミカセンG-808」)30部、およびポリエチレンワックス(三洋化学工業社製商品名「サンワックス131P」)40部をニーダーで混練後、押出機でペレット化しマスターバッチを得た。このマスターバッチ4部を高密度ポリエチレン(三井石油化学工業社製商品名「ハイゼックス2208」)100部と混合し、押出成形によって樹脂成形物を得た。これをサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせずに48時間露光後の退色の変化を、色差計にて測定し、デルタEを求めた結果、11.7となり、蛍光の低下、着色の変化が認められた。

【0042】比較例1と実施例1とを比較すると、一般式[1]の基本骨格に4つ以上有機残基を導入することにより、耐光性が格段に向上すること明らかとなった。

#### 【0043】

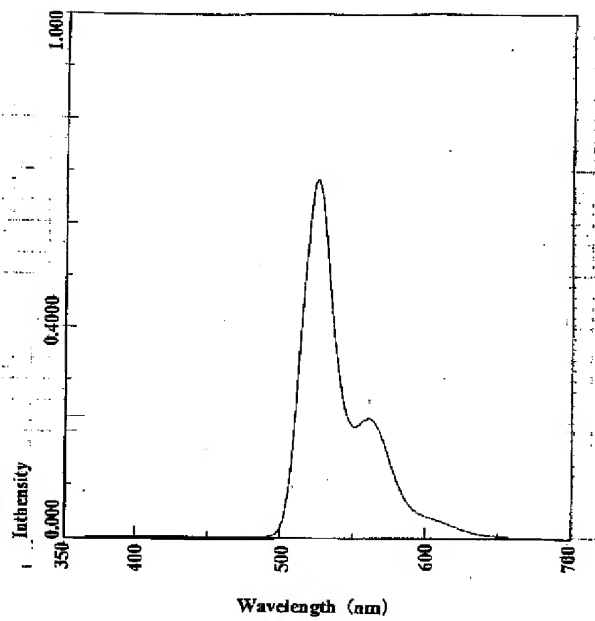
【発明の効果】本発明の蛍光着色剤は、プラスチック成形物、塗料組成物、インキ組成物等に配合することによって、華麗な蛍光色を与え、しかも、従来知られている蛍光着色剤に比較して耐熱性、耐光性に優れるという特徴がある。

#### 【図面の簡単な説明】

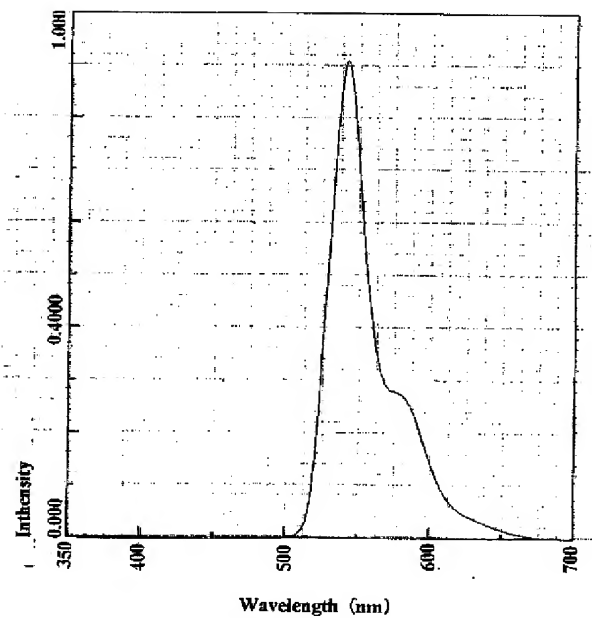
【図1】化合物(1)の蛍光スペクトル

【図2】化合物(3)の蛍光スペクトル

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>1</sup> (参考)

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

// C 0 7 D 471/04

1 1 2

C 0 7 D 471/04

1 1 2 X

Fターム(参考) 4C065 AA04 BB09 CC09 DD02 EE02  
 HH09 JJ04 KK02 KK09 LL03  
 LL04 PP03  
 4J038 BA041 BA081 CA021 CB001  
 CC021 CD021 CD081 CG141  
 DA001 DA131 DB001 DD001  
 DD121 DG001 DH001 DL031  
 JA44 JB39 JC10 KA08 KA09  
 NA01 NA18 PA19 PC08  
 4J039 AB02 AD01 AD03 AD05 AD07  
 AD08 AD10 AD15 AE02 AE04  
 AE05 AE06 AE09 AE11 BC19  
 BC53 BC54 BC79 BE01 BE12  
 BE22 CA07 DA02 EA03 EA28  
 GA03 GA24 GA31